

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE05/000577

International filing date: 31 March 2005 (31.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 016 590.4  
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 June 2005 (13.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 016 590.4

**Anmeldetag:** 31. März 2004

**Anmelder/Inhaber:** Dresden Papier GmbH, 01809 Heidenau/DE

**Bezeichnung:** Verfahren und Herstellung von Papieren mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle

**IPC:** D 21 H 17/15

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 1. Juni 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

  
Stranne

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**

Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51.3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51.3 18 18 33

Ad/fa

31. März 2004

5

10

**Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle**

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, zur Herstellung von imprägnierten Papieren innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine, nach welchem den Papieren ein hoher Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verliehen wird.

20

Bekannt sind verschiedene Verfahren, welche geeignet sind, Papieren einen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu verleihen. Dabei handelt es sich um Verfahren, die sowohl innerhalb der Papiermaschine als auch außerhalb der Papiermaschine Anwendung finden. Der Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle kann bei den bekannten Verfahren unterschiedlich qualitative Abstufungen erreichen, welche nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren prüfbar sind.

25

30

Bekannt ist ein Verfahren, nach welchem eine Papierbahn, die aus Zellstofffasern besteht, durch eine heiße, wässrige Zinkchloridlösung oder durch ein Schwefelsäurebad geführt wird und dabei durch partielle Hydrolyse der Zellstoffe eine hohe Fettdichte erzielt wird.

35

Ein nach diesem Verfahren mit einem hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle ausgerüstetes Papier ist nicht mehr recyclebar.

Bekannt sind weiterhin Verfahren, bei denen zur Erzeugung eines hohen Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle Chromsalze der Fettsäuren verwendet werden.

Nach diesen Verfahren behandelte Papiere enthalten Chrom als Schwermetall und gelten somit als gesundheitsschädlich, sofern damit Nahrungsmittel verpackt werden.

5

Bekannt sind auch Verfahren, nach welchen Papiere innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit Imprägniermedien imprägniert werden, die zur Erzeugung des gewollten Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle organische Fluorverbindungen verwenden. Diese organischen Fluorverbindungen werden dabei nur mit Wasser verdünnt, oder in Kombination mit Lösungen von Bindemitteln und/oder Dispersionen von synthetischen Polymeren in das Papier eingebracht. Der mit den organischen Fluorverbindungen erreichbare Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle ist hoch, gemessen nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren, jedoch migrieren die organischen Fluorverbindungen in das Verpackungsgut.

20

Handelt es sich bei diesem Verpackungsgut um ein Nahrungsmittel oder ein Tierfutter, gelangen diese organischen Fluorverbindungen in die Nahrungskette. Da sie jedoch weder vom menschlichen oder vom tierischen Stoffwechsel nicht abgebaut werden, verbleiben sie im Körper. Dabei stehen sie in Verdacht, menschliches und tierisches biologisches Erbgut zu schädigen. Außerdem werden diese Papiere wegen ihrer Verwendung zur Verpackung von trockenen oder feuchten, fettenden Nahrungsmitteln regelmäßig nassfest ausgerüstet und hierfür werden Epichlorhydrinharze verwendet, welche die gesundheitsschädlichen Substanzen Monochlorpropandiol (MCPD) und Dichlorpropanol (DCP) enthalten.

30

Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach denen die Papierbahn innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit Lösungen von nativen und/oder synthetischen Polymeren, Parafinen und Wachsen imprägniert werden. Dabei handelt es sich um Lösungen von Stärken und Stärkederivaten und/oder Galaktomannanen und/oder Polyvinylalkoholen und/oder Carboxymethylcellulosen und/oder Lösungen von anderen synthetischen Polymeren außer Polyvinylalkoholen, beispielsweise anionischen Polyacrylamiden.

35

Ein nach einem solchen Verfahren hergestelltes Papier verfügt nur über eine niedrige Fettdichte, geprüft nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren.

- 5 Bekannt sind ebenfalls noch Verfahren, nach denen das Papier innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit wässrigen Dispersionen von Parafinen und/oder Wachsen imprägniert wird und damit die Fettdichte erzeugt wird.

- 10 Die so behandelten Papiere sind nicht mehr recycelbar, sofern so große Mengen Verwendung finden, dass eine Fett- und Ölbarriere erreicht wird.

- 15 Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach denen das Papier innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine in der Oberfläche versiegelt wird. Hier wird der hohe Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle auf dem Wege der zwingend notwendigen geschlossenen Filmbildung erzielt. Als Mittel hierzu werden Polymerdispersionen und/oder Wachsdispersionen und/oder Paraffindispersionen verwendet.

- 20 Papiere die nach diesen Verfahren hergestellt werden, sind nicht mehr recycelbar. Wird eine Kombination aus Polyolefin-dispersionen und Wachsdispersionen bzw. Parafindispersionen verwendet, leidet mit zunehmendem Anteil der Wachs- bzw. Parafindispersionen auch die Bedruckbarkeit des Papiers.

- 25 Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach welchen mit Schmelzen von Polymeren und/oder Wachsen und/oder Hotmelts und/oder Paraffinen Papieren auf dem Weg der Extrusionsbeschichtung hohe Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle verliehen werden. Diese Extrusionsbeschichtung ist nur außerhalb der Papiermaschine möglich. Nach diesen Verfahren hergestellte Papiere sind nicht mehr recyclebar.

- 30  
35 Bekannt sind außerdem Verfahren, nach denen für die Erzeugung des Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle hydrierte Fettsäuren verwendet werden. Die Patentschrift DE 41 33 716 C1 beschreibt ein solches Verfahren. Demnach er-

folgt die Beschichtung aus der Schmelze der hydrierten Fettsäure heraus auf einer separaten Beschichtungsanlage außerhalb der Papiermaschine.

- 5 Auf diese Weise hergestellte Papiere sind nicht mehr bedruckbar.

- 10 Bekannt sind schließlich noch Verfahren, Papieren durch eine besonders hohe Ausmahlung ihrer Faserstoffe auf dem Wege der mechanischen Pergamentierung eine kurzzeitig wirksame und minderwertige Barriere gegen Fette und Öle zu verleihen.

- 15 Die Erfindung hat sich zum Ziel gestellt, einem Papier auf dem Wege einer neuartigen Gestaltung der chemischen Technologie einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu verleihen, es dabei recyclebar bleibt, bedruckbar bleibt und keine gesundheitsschädlichen Substanzen in Form von Schwermetallen, Fluorcarbonverbindungen, Monochlorpropanidol, Dichlorpropanol oder Formaldehyd rezepturbedingt enthält.

- 20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Papier zu entwickeln, welches über einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verfügt, ohne die im Stand der Technik kritisch zu vermerkenden Aspekte der Schwermetallhaltigkeit, der Fluorcarbonhaltigkeit, der Nichtrecyclbarkeit, der Erreichbarkeit
- 25 nur eines geringwertigen Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle, der Formaldehydhaltigkeit, der Monochlorpropandiol- und Dichlorpropanolhaltigkeit und auch der mangelhaften Bedruckbarkeit in Kauf nehmen zu müssen.

- 30 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass eine aus hochausgemahlenen Faserstoffen von 55°SR bis 90°SR, vorzugsweise 70°SR hergestellte Papierbahn in der Masse mit 0,05 % bis 0,3 %, vorzugsweise 0,1 % bezogen auf trockenes Papier,
- 35 Bernsteinsäureanhydrid massegeleimt wird und nachfolgend getrocknet wird und im weiteren Verfahrensgang innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit einer Imprägnierflotte imprägniert wird, die aus wassergelösten synthetischen und/oder nativen Bindemitteln besteht, welche aus der Gruppe der Polyviny-

alkohole, der Polyvinylalkohol-Ethylenvinylalkohol-Copolymere, der Stärken und Stärkederivate, der Gelatinen, der Galaktomannane, der Alginat, der Carboxymethylcellulosen stammen, und erneut getrocknet wird.

5

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird die Papierbahn mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die sich zusammensetzt aus 29 bis 85 Masseprozent, vorzugsweise 60 Masseprozent, einer Mischung von zwei Polyvinylalkoholen mit den Viskositäten von 6 m Pas und 72 m Pas, gemessen an einer 4 prozentigen Lösung von 20°C nach DIN 53015 und der Verseifungsgrade von 75 % und 88 %, wobei der Verseifungsgrad von 75% der Viskosität von 6 m Pas zuzuordnen ist.

10

15

Der Verseifungs- oder Hydrolysegrad wird in Mol-% an hydrolysiertem Acetat angegeben. Dieser Mischung von Polyvinylalkoholen werden weiterhin 10 bis 30 Masseprozent, vorzugsweise 15 Masseprozent Polyvinylalkohol-Ethylenvinylalkohol-Copolymerisat mit einer Viskosität von 16 bis 20 m Pas, ebenso nach DIN 53015 gemessen, und einem Hydrolysegrad von 98 %, zugesetzt, weiterhin werden 5 bis 40 Masseprozent, vorzugsweise 30 Masseprozent, einer Gelatine mit einer niedrigen Oberflächenspannung von 35 m N/m bis 42 m N/m, vorzugsweise 38 m N/m, gemessen an einer 0,1 prozentigen Lösung in Wasser von 24°C, 0,5 bis 3 Masseprozent, vorzugsweise 1 Masseprozent einer Carboxymethylcellulose zugesetzt. Dabei ist die Summe der Masseprocente der Einzelkomponenten stets 100 und die Konzentration der Lösung, die bei 90°C bis 95°C hergestellt wird, beträgt 2 % bis 15 %, vorzugsweise 7 %.

20

25

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die mit Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrid geleimte Papierbahn mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die sich zusammensetzt aus 0 bis 15 Masseprozent, vorzugsweise 7 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 15 m Pas bestimmt nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 29 %, 0 bis 40 Masseprozent, vorzugsweise 25 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 28 m Pas nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 99 %, 0 bis 20 Masseprozent, vorzugsweise 12 Masse-

35

6

- prozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 40 m Pas nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 88 %, 0 bis 25 Masseprozent, vorzugsweise 15 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 56 m PAS nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 88 %, 0 - 18 Masse-%, vorzugsweise 15 Masseprozent eines karboxylgruppenhaltigen Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 18 m Pas nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 84 %, 0 - 40 Masseprozent einer Gelatine mit einer niedrigen bis mittleren Oberflächenspannung von 35 m N/m bis 55 m N/m, gemessen an einer 0,1 prozentigen Lösung in Wasser bei 24°C, 0 bis 8 Masseprozent, vorzugsweise 3 Masseprozent eines Alginates und 0 bis 15 Masseprozent, vorzugsweise 6 Masseprozent Glyoxal zur Vernetzung der Komponenten. Die Summe der Einzelkomponenten ergibt immer 100 Masseprozent, wobei die Anteile der Einzelkomponenten bei dieser Ausführungsform der Erfindung sich innerhalb der angegebenen Grenzen bewegen können. Die Konzentration der Imprägnierflotte beträgt 2 % bis 15 %, vorzugsweise 7 %.
- 20 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die in der Masse mit Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrid geleeimte Papierbahn mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die sich zusammensetzt aus 0 bis 20 Masseprozent, vorzugsweise 11 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 10 m Pas, bestimmt nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 98 %, 0 bis 25 Masseprozent, vorzugsweise 15 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 28 m Pas, bestimmt nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 99 %, 0 bis 20 Masseprozent, vorzugsweise 12 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 40 m Pas, bestimmt nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 88 %, 0 bis 15 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 98 m Pas, bestimmt nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von ... %, 0 bis 18 Masseprozent, vorzugsweise 9 Masseprozent eines Polyvinylalkohols-Ethylenvinylalkohol-Copolymerisats mit einer Viskosität von 12 bis 16 m Pas, bestimmt nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 99 %, 0 bis 25 Masseprozent, vorzugsweise 10 Masseprozent einer Gelatine mit einer Oberflächenspannung von 55 m N/m, gemessen an einer 0,1 prozentigen Lösung in Wasser von 24°C, 0



7

bis 35 Masseprozent, vorzugsweise 25 Masseprozent einer Gelatine mit einer niedrigen Oberflächenspannung von 35 bis 38 m N/m, ebenso an einer 0,1 prozentigen wässrigen Lösung von 24°C gemessen und 0 bis 12 Masseprozent, vorzugsweise 10 Masseprozent festen Glyaxals, vorliegend als 40 prozentige Lösung. Die Summe der Einzelkomponenten ergibt immer 100 Masseprozent, wobei die Anteile der Einzelkomponenten bei dieser Ausführungsform der Erfindung sich innerhalb der angegebenen Grenzen bewegen können. Die Konzentration der Imprägnierflotte beträgt 2 % bis 15 %, vorzugsweise 5 %.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird die in der Masse mit Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrid geleimte Papierbahn mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die sich zusammensetzt aus 0 bis 35 Masseprozent, vorzugsweise 15 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 10 m Pas, gemessen gemäß DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 98 %, 0 bis 15 Masseprozent, vorzugsweise 7 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 15 m Pas und einem Hydrolysegrad von 79 %, 0 bis 25 Masseprozent, vorzugsweise 20 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 28 m Pas und einem Hydrolysegrad von 99 %, 0 bis 20 Masseprozent, vorzugsweise 12 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 40 m Pas und einem Hydrolysegrad von 88 %, 0 bis 25 Masseprozent, vorzugsweise 15 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 56 m Pas und einem Hydrolysegrad von 88 %, 0 bis 30 Masseprozent, vorzugsweise 10 Masseprozent einer Polyvinyl-Ethylenvinylalkohol-Copolymersisat mit einer Viskosität von 12 - 16 m Pas und einem Hydrolysegrad von 99 %, 0 - 25 Masseprozent, einer Gelatine mit einer niedrigen Oberflächenspannung von 35 bis 38 m N/m, gemessen an einer 0,1 prozentigen wässrigen Lösung von 24°C, und 0 bis 12 Masseprozent, vorzugsweise 5 Masseprozent eines festen Glyoxals. Die Summe der Einzelkomponenten ergibt stets 100 Masseprozent, wobei sich die Anteile der Einzelkomponenten bei dieser Ausführungsform der Erfindung sich innerhalb der angegebenen Grenzen bewegen können. Die Konzentration der Imprägnierflotte beträgt 2 % bis 15 %, vorzugsweise 6,5 %.

- Gemäß einer speziellen Ausführungsform der Erfindung wird die in der Masse mit Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrid geleiimte Papierbahn mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die sich zusammensetzt aus 0 bis 30 Masseprozent, vorzugsweise 8 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 10 m Pas, bestimmt gemäß DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 98 %, 0 bis 20 Masseprozent, vorzugsweise 7 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 15 m Pas einem Hydrolysegrad von 79 %, 0 bis 45 Masseprozent, vorzugsweise 28 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 28 m Pas und einem Hydrolysegrad von 99 %, 0 bis 20 Masseprozent, vorzugsweise 12 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 40 m Pas und einem Hydrolysegrad von 88 %, 0 bis 15 Masseprozent, vorzugsweise 10 Masseprozent eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 56 m Pas und einem Hydrolysegrad von 88 %, 0 bis 22 Masseprozent, vorzugsweise 8 Masseprozent eines Polyvinylalkohols-Ethytenvinylalkohol-Copolymerisats mit einer Viskosität von 12 bis 16 m Pas und einem Hydrolysegrad von 98 %, 0 bis 50 Masseprozent, vorzugsweise 23 Masseprozent einer Gelatine mit einer Gelatine mit einer Oberflächenspannung von 10 ? bis 35 m N/m, gemessen an einer 0,1 prozentigen wässrigen Lösung von 24°C, und 0 bis 12 Masseprozent, vorzugsweise 4 Masseprozent eines festen Glyoxals, vorliegend als 40 prozentige Lösung. Die Summe der Einzelkomponenten ergibt stets 100 Masseprozent, wobei sich die Anteile der Einzelkomponenten bei dieser Ausführungsform der Erfindung sich innerhalb der angegebenen Grenzen bewegen können. Die Konzentration der Imprägnierflotte beträgt 2 % bis 15 %, vorzugsweise 7,5 %.
- Die Imprägnierung der Papierbahn erfolgt dabei unter Anwendung eines der allgemein bekannten Auftragsverfahren innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine und anschließender Trocknung der Bahn an Trockenzylindern oder auch kontaktlos, z.B. in Schwebetrocknern.
- Überraschend wurde festgestellt, dass eine auf die erfindungsgemäße Weise hergestellte Papierbahn über einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verfügt, gemessen nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren wie in

9

den Beispielen 1 bis 3, obwohl die Einzelkomponenten Polyvinylalkohol oder Gelatine oder CMC oder Polyvinylalkohol-EthytENVinylalkohol-Copolymer oder Alginate oder Galaktomannane oder Stärkederivate nur geringwertige Durchdringungswiderstände gegen Öle und Fette entwickeln.

Überraschend wurde außerdem gefunden, dass die auf die erfindungsgemäße Weise hergestellten Papiere über eine Nassfestigkeit von 5 bis 20%, bestimmt nach DIN ISO..... verfügen, ohne dass Nassverfestiger verwendet werden müssen.

Zur Erläuterung der Erfindung sollen folgende 3 Beispiele dienen, wobei die Beispiele 1 und 2 den Stand der Technik beschreiben und das Beispiel 3 das erfindungsgemäße Verfahren beschreibt.

Die am fertigen Papier ermittelten maßgeblichen Prüfergebnisse sind aus der Tabelle 1 ersichtlich. Die in den Beispielen beschriebenen Imprägniermedien werden mit einer Leimpresse auf ungeleimtes Rohpapier (Beispiel 1 und 2 - Stand der Technik) aufgetragen, während im Beispiel 3 die Imprägnierflotte mit einer Leimpresse auf alkenylisiertes bernsteinsäureanhydridgeleimtes Rohpapier (erfindungsgemäß) aufgetragen wird.

Alle in den Beispielen 1, 2 und 3 genannten Rohpapiere werden aus Zellstoffen hergestellt, denen ein Mahlgrad von 78° SR bis 82° SR verliehen wurde. Die Imprägnierung erfolgt bei einer Geschwindigkeit der Papierbahn von ca. 600 m/min. Der Auftrag erfolgt beidseitig der Papierbahn. Die Trocknung nach der Imprägnierung erfolgt zunächst kontaktlos in einem Infrarottrockner und danach mit Trockenzylinder.

Beispiel 1 gemäß dem Stand der Technik:

Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie oben beschrieben. Dieser Farbstoff suspension werden 0,5 bis 2 % bezogen auf das Papier einer 12%igen Epichlorhydrin harzlösung zugefügt, um dem Papier eine gewollte Nassfestigkeit zu verleihen. Die vorgetrocknete Papierbahn wird mit einem Trockengehalt

10

von 95 bis 99 % in einer Leimpresse mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die aus 2 % Komplexbildnerlösung, 10 % Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 28 m Pas, bestimmt nach DIN 53015, und einem Hydrolysegrad von 99 %, 6,5 % CMC mit einer mittleren Viskosität, 6,5 % eines Galaktomananns, 65 % eines Kartoffelstärkeesters mit filmbildenden Eigenschaften, 10 % einer Glyoxallösung von 40%-iger Konzentration und 25 % einer 33%-igen Lösung von Fluorcarbonen besteht. Die Imprägnierflotte besitzt einen pH-Wert von 7,0 bis 7,3, eine Viskosität von 27 bis 30 sec. Auslaufzeit aus der Fordbecher Düse bei 20°C und einer Konzentration von 6,4 bis 6,5 %. Das Auftragsgewicht auf das Rohpapier beträgt 0,6 g/m<sup>2</sup> pro Seite, also insgesamt 1,2 g/m<sup>2</sup>. Die Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %.

Aus diesem Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Öle und Fette ermittelt (vergleiche auch Tabelle 1):

Fettdichte nach DIN 53116

|            |  |
|------------|--|
| Stufe V:   | keine Durchlässigkeit                                  |
| Stufe IV:  | keine Durchlässigkeit                                  |
| Stufe III: | keine Durchlässigkeit                                  |
| Stufe II:  | keine Durchlässigkeit                                  |
| Stufe I:   | 30 Durchschläge, davon 10 größer als 1 mm <sup>2</sup> |

Bei der Prüfmethode nach DIN 53116 wird mittels einer Schablone auf einer Fläche von 50cm<sup>2</sup> rot gefärbter Palmkernfett auf den Prüfling aufgetragen. Die Stufe V gibt die Durchschläge nach 10 min an, die an einem untergelegten weißen Papierblatt ausgezählt werden. Die Stufe IV wird ebenfalls nach einer Prüfdauer von 10 min ermittelt, jedoch wurde das Palmkernfett mit einem Druck von 20 N/cm<sup>2</sup> belastet. Die gleiche Belastung wird bei den Stufen III, II, und I angewendet, jedoch beträgt dann die Prüfdauer 60 min (Stufe III); 24 Stunden (Stufe II) und 36 Stunden (Stufe I).

Fettdichte nach Tappi T454: t • 1800 sec.

11

Bei dieser Prüfmethode Tappi T454 wird ein definiertes Häufchen eines definierten, trockenen Sandes auf dem Prüfling platziert, dieses Häufchen wird dann mit 1,1 ml rot gefärbten Terpentinöl beträufelt. Es wird dann die Zeit in Sekunden gemessen und als Ergebnis genannt, nach der sich auf einem unter dem Prüfling befindlichen weißen Papierblatt der erste rote Durchschlag zeigt.

10 Entsprechend Tappi T454 entspricht eine Zeit von 1800 sec. einem hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle.

Auf Grund der Verwendung von Epichlorhydrinharzen zur Nassverfestigung enthält das Papier die kritischen Substanzen Monochlorpropandiol und Dichlorpropanol in rechtlich zulässiger Menge.

Beispiel 2 gemäß dem Stand der Technik:

20 Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie in Beispiel 1 beschrieben. Dieser Faserstoffsuspension werden ebenfalls wie in Beispiel 1 0,5 bis 2 % bezogen auf das Papier einer 12%igen Epichlorhydrinharzlösung zugefügt, um dem Papier eine gewollte Nassfestigkeit zu verleihen.

25 Die vorgetrocknete Papierbahn wird nun mit einem Trockengehalt von 95 bis 99% in einer Leimpresse mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die aus 12% Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 28 m Pas, bestimmt nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 99 %, 7 % CMC mit einer mittleren Viskosität, 7 % eines Galaktomananns, 70 % eines Kartoffelstärkeesters mit filmbildenden Eigenschaften und 10 % einer 40 %-igen Glyoxallösung besteht.

35 Die Imprägnierflotte enthält keine Fluorkarbonverbindungen. Sie besitzt einen PH-Wert von 6,2 - 6,8, eine Viskosität von 24 bis 27 sec. Auslaufzeit aus dem Fordbecher Düse 4 mm und einer Konzentration von 6,1 bis 6,3 %. Das Auftragsgewicht auf das Rohpapier beträgt 0,6 g/m<sup>2</sup> pro Seite, also 1,2 g/m<sup>2</sup> insgesamt. Die

12

Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %.

- Am nach Beispiel 2 imprägnierten, fertigen Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle ermittelt (vergleiche auch Tabelle 1):

Fettdichte nach DIN 53116

- 10            Stufe V:            keine Durchlässigkeit  
             Stufe IV:           65 Durchschläge, davon 16 größer als  
                                 1 mm<sup>2</sup>  
             Stufe III, II, I:   großflächige Durchschläge

- 15    Fettdichte nach Tappi T454:  
             t = 20 sec.

- Aufgrund der Verwendung von Epichlorhydrinharzen zur Nassverfestigung enthält das Papier Monochlorpropandiol und Dichlorpropanol in rechtlich zugelassener Menge.
- 20

Beispiel 3 - erfindungsgemäß

- Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Faserstoffsuspension wird kein Epichlorhydrinharz zugefügt, jedoch werden der Farbstoffsuspension 0,1 % Alkenyl-Bernsteinsäurehydrid und 0,9 kationische Kartoffelstärke bezogen auf Papier zugesetzt. Damit wird das Papier geleimt bzw. hydrophobiert, und dieser Effekt ist in der Leimpresse bereits vorhanden.
- 25
- 30

- Die vorgetrocknete Papierbahn wird einer mit einem Trockengehalt von 96 bis 99 % in der Leimpresse mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die sich zusammensetzt aus 7% eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 15 m Pa., bestimmt nach DIN 53015 und einem Hydrolysegrad von 79 %, 25 % eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 28 m Pas und einem Hydro-
- 35

13

lysegrad von 99 %, 12 % eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 40 m Pas und einem Hydrolysegrad von 88 %, 15 % eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 56 m Pas und einem Hydrolysegrad von 88 %, 15 % eines karboxylgruppenhaltigen Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 18 m Pas und einem Hydrolysegrad von 84 %, 17 % einer Gelatine mit einer Oberflächenspannung von 38 n N/m, gemessen an einer 0,1 prozentigen Lösung in Wasser von 24°C, 3 % eines Polyvinylalkohol-Ethytenvinylalkohol-Copolymerisates mit einer Viskosität von 18 m Pas und einem Hydrolysegrad von 98 % und 15 % Glyoxal in Form einer 40%-igen Lösung zur Vernetzung der Komponenten. Die Imprägnierflotte besitzt einen pH-Wert von 6,4 bis 6,9, eine Viskosität von 30 bis 32 sec. Auslaufzeit aus dem Fordbecher Düse 4 mm und eine Konzentration von 7,2 bis 7,4 %.

15

Die Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %. An dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle ermittelt (vergleiche auch Tabelle 1):

20

Fettdichte nach DIN 53116

|    |            |                       |
|----|------------|-----------------------|
| 25 | Stufe V:   | keine Durchlässigkeit |
|    | Stufe IV:  | keine Durchlässigkeit |
|    | Stufe III: | keine Durchlässigkeit |
|    | Stufe II:  | 3 Durchschläge        |
|    | Stufe I:   | 28 Durchschläge       |

30 Fettdichte nach Tappi T454  
t • 1800 sec.  
Nassfestigkeit: 12 %

14

5 Tabelle 1: Prüfergebnisse am Papier

| Parameter                             | Prüfstand                                     | Dimension               | Meßwert |
|---------------------------------------|---|-------------------------|---------|
| <u>Beispiel 1 (Stand der Technik)</u> |   |                         |         |
| Flächengewicht                        |   | g/m <sup>2</sup>        | 40      |
| 10 Fettdichte                         | DIN 53116                                     | Anzahl der              |         |
| 0                                     |   |                         |         |
|                                       | Stufe V                                       | Durchschläge            | 0       |
|                                       | Stufe IV                                      |                         | 0       |
| 15                                    | Stufe III                                     |                         | 0       |
|                                       | Stufe II                                      |                         | 0       |
|                                       | Stufe I                                       |                         | 0       |
| Fettdichte                            | Tappi T454                                    | Sekunden                |         |
| >1800                                 |   |                         |         |
| Nassfestigkeit NIN ISO                |   | %                       | 22      |
| 20                                    |   |                         |         |
| <u>Beispiel 2 (Stand der Technik)</u> |   |                         |         |
| Flächengewicht                        |   | g/m <sup>2</sup>        | 40      |
| Fettdichte                            | DIN 53116                                     | Anzahl der              |         |
| 25 0                                  |   |                         |         |
|                                       | Stufe V                                       | Durchschläge            | 0       |
|                                       | Stufe IV                                      |                         | 45      |
|                                       | Stufe III, II und I mit flächigen Durchschlä- |                         |         |
| gen                                   |   |                         |         |
| 30 Fettdichte                         | Tappi T454                                    | Sekunden                |         |
|                                       |   |                         | 20      |
| Nassfestigkeit NIN ISO                |   | %                       | 23      |
|                                       |   |                         |         |
| <u>Beispiel 3 (erfindungsgemäß)</u>   |   |                         |         |
| 35 Flächengewicht                     |   | g/m <sup>2</sup>        | 40      |
| Fettdichte                            | DIN 53116                                     | Anzahl der Durchschläge |         |



15

|   |                        |                                 |
|---|------------------------|---------------------------------|
|   | Stufe V                | 0                               |
|   | Stufe IV               | 0                               |
|   | Stufe III              | 1                               |
|   | Stufe II               | 10                              |
| 5 | Stufe I                | flächige<br>Durch-<br>dring-ung |
|   | Fettdichte             | Tappi T454                      |
|   | Nassfestigkeit DIN ISO | Sekunden                        |
|   |                        | %                               |
|   |                        | >1800                           |
|   |                        | 12                              |

10

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, das mit dem erfindungs-  
gemäßen Beispiel 3 die gleichen hohen Durchdringungswider-  
stände erreicht werden wie im dem Stand der Technik entspre-  
chenden Beispiel 1, ohne Fluorcarbonverbindungen zu verwen-  
den.

15

20

25

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**

Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51.3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51.3 18 18 33

Ad/fa

31. März 2004

5

**Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle**

10

**Patentansprüche**

15

20

25

30

35

1. Imprägnierter Papierbogen mit einem hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle, dadurch gekennzeichnet, dass der Bogen aus hochausgemahlenen Zellstoffen von 65°SR bis 90°SR hergestellt wird unter Zusatz von 0,05 Ma.% bis 0,15 Ma.% eines 100% konzentrierten Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrides zur Masse, bezogen auf fertiges Papier, dieser Bogen mit einer Imprägnierflotte imprägniert wird, die 20 bis 0 Teile Polymerdispersionen und 80 bis 100 Teile wasserlösliche Bindemittel enthält und die Summe der Teile immer 100 Teile ergibt.

2. Papierbogen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerdispersion aus der Gruppe der Polyacrylnitrite, der Polyacrylate, der Polyvinylacetate und die Polystyrol-Polyacrylat-Copolymerisate ausgewählt ist.

3. Papierbogen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Bindemittel aus der Gruppe der Polyvinylalkohole, der Polyvinyl-Ethylenvinylalkohol-Copolymerisate, der Gelatine, der Galaktomannane, der Alginat, der Carboxymethylcellulose und Stärken einschließlich Mischungen daraus ausge-

17

wählt ausgewählt sind.

4. Papierbogen nach Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem wasserlöslichen Bindemittel um ein Gemisch bestehend aus einem Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 15 m Pas, gemessen an einer 4%-igen Lösung von 20°C nach DIN 53015, und einem Hydrolyse- bzw. Verseifungsgrad von 79%, einem Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88% und einer Viskosität von 56 m Pas, gemessen nach DIN 53015, und einem Hydrolysegrad von 88%, einem Polyvinylalkohol, carboxylgruppenhaltig, mit einer Viskosität von 25 bis 28 m Pas, gemessen nach DIN 53015, und einem Verseifungsgrad von 79%, einem Polyvinyl-Ethylenvinylalkohol-Copolymer mit einer Viskosität von 16 bis 20 m Pas, gemessen nach DIN 53015, und einem Hydrolysegrad von 98%, handelt.
5. Papierbogen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägniermittel aus 50 bis 80 Teilen Polyvinylalkoholgemisches, 40 bis 15 Teilen Gelatine und 5 bis 15 Teilen Glyoxal besteht und die Summe der jeweiligen Teile immer 100 ergibt.
6. Verfahren zur Herstellung des Papierbogens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Bogen mit dem Imprägniermittel gemäß der Definition der Ansprüche 2, 3, 4 und 5 imprägniert wird.

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**

Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51.3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51.3 18 18 33

Ad/fa

31. März 2004

5

10 **Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle**

**Zusammenfassung**

**Hauptschlagworte:**

15 Papierherstellung; Imprägniermittel; Fettdichte; organisch gebundene Halogene; Schwermetalle

**Schlagworte:**

20 Papierherstellung; Imprägniermittel; Fettdichte; organisch gebundene Halogene; Schwermetalle; Polyvinylalkohol; Gelantine; Polyvinylalkohol-Ethylenvinylalkohol; Copolymerisat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von fettdichten Papieren, welche gänzlich frei von Fluorcarbonen, anderen organisch gebundenen Halogenen und von Schwermetallen, besonders Chrom.

25

Dabei kommen neben den dem Stand der Technik entsprechenden Polyvinylalkoholen und Carboxymethylcellulosen auch Gelatine-

30 Typen zur Anwendung.

Überraschend konnte festgestellt werden, dass man einen sehr hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle erzielt, wenn man zur Imprägnierung eine Kombination aus Lösungen von

35 Polyvinylalkoholen, Polyvinylalkohol-Ethylenvinylalkohol-Copolymerisaten, Gelatinen und Carboxymethylcellulosen verwen-

det und damit ein Rohpapier imprägniert, das massegeleimt ist mit Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrid.

5 Präambel

Der Stand der Technik kennt verschiedene Verfahren, die entweder nur mäßige Fettdichte entwickeln, oder aber Fluorkarbonverbindungen bzw. Chromkomplexe, eingesetzt in der Masse oder auch  
10 in der Imprägnierflotte, enthalten und damit einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle entwickeln.

Diese Fluorverbindungen oder Chromverbindungen sind entweder bekannte gesundheitsschädliche Substanzen oder stehen mindestens  
15 in begründetem Verdacht, gesundheitsschädlich zu sein.

Zur Lösung des Problems wird vorgeschlagen, unter Verwendung eines in der Masse mit Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrid geleimten Papiers aus hochausgemahlenen Zellstoffen hergestellt, im Zuge  
20 einer Imprägnierung innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit einer von organischen Fluorverbindungen freien und von Chromkomplexen freien Imprägnierflotte, die sich zusammensetzt aus Polyvinylalkoholen, Polyvinylalkohol-Ethylenvinylalkohol-Copolymerisaten, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Alginaten,  
25 Galaktomannanen und Stärkederivaten ebenfalls einem hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu erzeugen.